

## <報文>炭素飽和熔鐵中の珪素及びマンガンの擴散(補遺)

著者	齋藤 恒三, 丸谷 和夫
雑誌名	東北大學選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	12
号	1
ページ	27-30
発行年	1956-07-31
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32268">http://hdl.handle.net/10097/32268</a>

# 炭素飽和熔鐵中の珪素及びマンガンの擴散 (補遺)

齋藤恒三\* 丸谷和夫\*

Diffusion of Silicon and Manganese in Molten Iron. (Supplement) By Tunezô SAITÔ and Kazuo MARUYA.

Blank values accompanied with the measurements of diffusion in molten state were examined with respect to diffusion of Si and Mn in molten Fe-C alloys.

Diffusion coefficients of Si and Mn reported in the previous papers were recomputed by using an appropriate correction method with the following results.

i) Diffusion coefficients of Si in Fe-C (saturated)-Si(1.5%) alloys can be expressed as follows:

$$\log D(\text{cm}^2/\text{sec}) = -3.62 - 0.179 \times 10^4/T, \text{ or}$$

$$D(\text{cm}^2/\text{sec}) = 2.40 \times 10^{-4} e^{-4.12 \times 10^3/T}.$$

Activation energy  $Q = 8,200$  cal/g-atom

That is, diffusion coefficient  $D$  between  $1,400$ – $1,600^\circ\text{C}$  was  $2.0$ – $2.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ .

ii) Those of Mn in Fe-C (saturated)-Mn(2.5%) alloys can be expressed as follows:

$$\log D(\text{cm}^2/\text{sec}) = -3.71 - 0.127 \times 10^4/T, \text{ or}$$

$$D(\text{cm}^2/\text{sec}) = 1.93 \times 10^{-4} e^{-2.92 \times 10^3/T}.$$

Activation energy  $Q = 5,800$  cal/g-atom

That is, diffusion coefficient  $D$  between  $1,300$ – $1,600^\circ\text{C}$  was  $3.0$ – $4.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ .

(Received June 1, 1956)

## 1. 緒 言

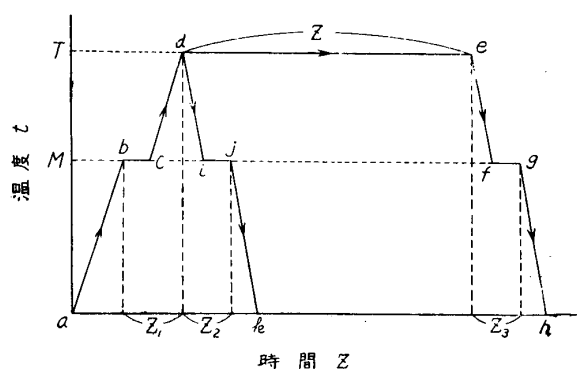
熔融状態に於ける擴散現象を研究する場合には、擴散元素について濃度差（厳密には化學ポテンシャルの差）のある2試片を接觸させて、擴散温度、擴散時間内に於ける擴散元素の移動を測定する。この場合2試片の接觸部に於て、融解、膨脹などによる幾らかの攪亂を避けることは不可能である。前報C 飽和熔鐵中の Si<sup>1)</sup> 及び Mn<sup>2)</sup> の擴散研究に於て、著者等はこの補正（補正值を空値 blank value と呼稱した）を行つたが、その方法について再検討を行つたので本報に於てその補遺を行う。即ち空値を解析してより妥當な補正法を採用し前報<sup>1), 2)</sup> の諸結果について再計算を行つた。

尙、これらの結果を熔鐵中に於ける各種元素の擴散に關する諸家の研究結果と比較した。

## 2. 擴散實驗に於ける空値

前報<sup>1), 2)</sup> に於ける擴散實驗の加熱及び冷却過程を圖形的に第1圖に示した。圖に於て  $a$   $b$  間では2試片は未だ熔着せず、又  $g$   $h$  間では固體状態に於ける擴散があるが、固體中の擴散恒数は融體中の擴散恒数約  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  に較べ大凡  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$  以下であり、且擴散時間も短いから事實上  $a$   $b$ ,  $g$   $h$  間の擴散は無視できる。

$b$   $c$   $d$  に於て試片の融解、膨脹により接觸面は移動（4cm の試片に於て移動距離は 0.3mm以下）し攪亂を受ける。 $d$  に到達後所定の擴散温度  $T$  に所定の擴散時間  $z$  だけ保持され大部分の擴散が行われ、 $e$  に於て加熱爐は急冷される。 $e$   $f$   $g$  間で試片は收縮、凝固するがこの過程に於て受け



第1圖 擴散實驗の加熱及び冷却過程  
 $a$ : 室温  $M$ : 試片の融點  $T$ : 所定の擴散温度

る試片の攪亂は融解膨脹過程  $bcd$  に較べてかなり小さいであろう。

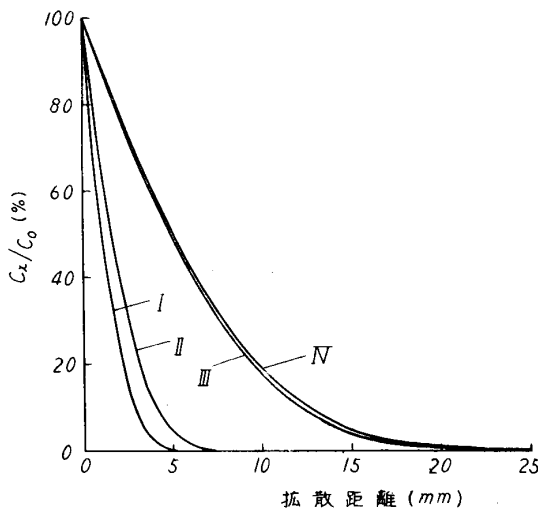
今,  $A_{z_1}$ ,  $A_{z_2}$ ,  $A_z$  及び  $A_{z_3}$  を夫々  $bcd$ ,  $dij$ ,  $de$  及び  $efg$  過程に於ける擴散元素の擴散による移動距離とし,  $B_{z_1}$ ,  $B_{z_2}$  及び  $B_{z_3}$  を  $bcd$ ,  $dij$  及び  $efg$  過程の攪亂による移動距離とすれば, 擴散實驗に於ては (1) が測定される。

$$A_{z_1} + A_z + A_{z_3} + B_{z_1} + B_{z_3} \dots\dots\dots (1)$$

茲に所要のものは  $T^\circ\text{C}$ ,  $z$  min に於ける擴散距離  $A$  である。(1) 式のうち ( $A_{z_1} + A_{z_3} + B_{z_1} + B_{z_3}$ ) を除去するため, 前報に於ては  $abcdijk$  過程の濃度分布曲線から (2) を空値として採用し, (1) から (2) を差引いた曲線について擴散恒数  $D$  を計算した。

$$A_{z_1} + A_{z_2} + B_{z_1} + B_{z_2} \dots\dots\dots (2)$$

この様な計算方法は一見妥當のように見えるが, 擴散の初めと終りとは第2圖の一例から明



第2圖 擴散の初期と後期に於ける擴散距離の比較 (1,600°C, 1.50%Si)

I : 擴散時間 10min II : 擴散時間 20min  
III : " 180min IV : " 190min

かな如く, 初期の 10min と終期の 10min とでは擴散距離が著しく異り,  $A_{z_3} < A_{z_2}$  である。攪亂による移動距離についても初期の濃度勾配の大きい時の方が終期より大きい。即ち  $B_{z_3} < B_{z_2}$  従つて (1), (2) 式の差で示される (3) 式左邊から擴散恒数  $D$  を計算すると過小な値を與える。即ち,

$$A_z + (A_{z_3} - A_{z_2}) + (B_{z_3} - B_{z_2}) < A_z \dots (3)$$

依つて下述の方法により可及的に  $A_z$  に近似する値を求めることとした。

熔融金屬中の擴散恒数は温度依存性が比較的小さい<sup>1)~5)</sup> から, 短時間 ( $z_1 + z_3$ ) min に於ける擴散を擴散温度  $T$  に於ける擴散と見做しても誤差は僅少である。従つて先づ擴散時間として  $z$  の代りに ( $z_1 + z + z_3$ ) min を採り, 接觸面攪亂が全く無いと假定して,  $T^\circ\text{C}$ , ( $z_1 + z + z_3$ ) min の實驗曲線について擴散恒数  $D'$  を計算する。次に  $D'$  を用いて ( $z_1 + z_3$ ) min 内に擴散する濃度分布曲線を書

き, この曲線と  $abcdijk$  過程の ( $z_1 + z_2$ ) min 實驗曲線との差から融解及び凝固時の攪亂による移動距離を求める。これを實驗曲線から差引いた擴散曲線について擴散恒数  $D''$  を求める。 $D''$  を用いて再び ( $z_1 + z_3$ ) min 内の擴散距離を算出して上記と同一操作を繰返すと, 接觸面の攪亂による移動距離は次第に一定の値に近づく。

本報では  $D'''$  を用いて補正曲線 (空値) (4) を計算した。

$$B_{z_1} + B_{z_2} \dots\dots\dots (4)$$

(1) から (4) を差引くと,

$$A_{z_1} + A_z + A_{z_3} + (B_{z_3} - B_{z_2}) \dots\dots\dots (5)$$

前述の如く  $B_{z_3} < B_{z_2}$  であるが,  $B_{z_3}$  及び  $B_{z_2}$  はいずれも  $B_{z_1}$  よりかなり小さいから本實驗精度の範囲内で (5) は  $T^\circ\text{C}$ , ( $z_1 + z + z_3$ ) min 保持した場合の擴散のみによる移動距離  $A_{z_1} + A_z + A_{z_3}$  に等しいとみなし得るであろう。

この點に關し Si 1.5%, 1,600°C の二, 三の實驗値について調査すると次の通りである。

第1圖の  $abcdefgh$  過程及び  $abcdijk$  過程の代表例として, 100 min 及び 0 min 保持の擴散曲線 (第3圖曲線 I 及び II) をとり, 前述の操作により  $D''' = 2.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  を求め, この  $D'''$  を用いて 13 min = ( $z_1 + z_3$ ) min 保持の擴散曲線 (第3圖曲線 III) を求める。

3) 丹羽貴知藏, 下地光雄, 門 智, 渡邊芳彦: 金屬誌, 18 (1954), 266.

4) 丹羽貴知藏, 下地光雄, 門 智, 渡邊芳彦: 金屬誌, 18 (1954), 271.

5) 丹羽貴知藏, 下地光雄, 門 智, 渡邊芳彦: 金屬誌, 18 (1954), 274.

曲線 II と III の擴散距離の差は接觸面攪亂による移動距離 ( $B_{z_1} + B_{z_2}$ ) を表わす、之を同圖曲線 IV に示した。

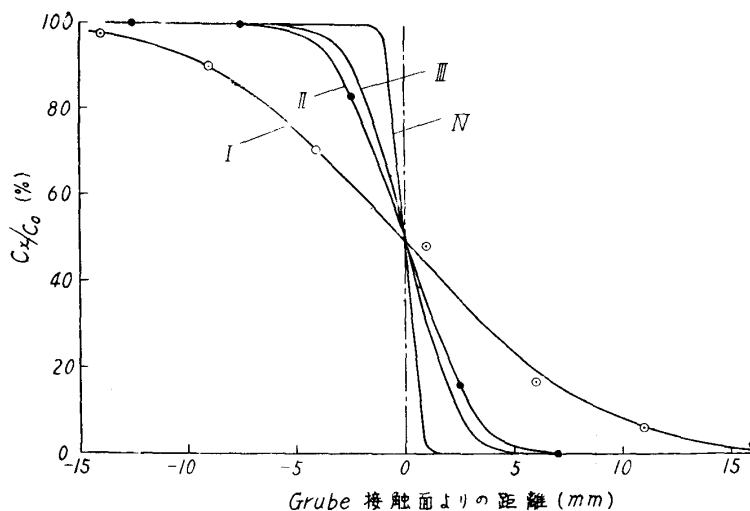
又この  $D'''$  を用いて 85min 保持の擴散のみによる曲線を計算し、これと同一條件下で實測した擴散曲線との移動距離の差  $B_{z_1} + B_{z_3}$  を求めると第 3 圖曲線 IV と略一致する。

即ち相對濃度80%の所で比較すると

$$B_{z_1} + B_{z_2} = 0.060 \text{ cm}$$

$$B_{z_1} + B_{z_3} = 0.063 \text{ cm}$$

となる。従つて實驗精度の範圍内で  $B_{z_3} - B_{z_2} \approx 0$  が成立し (5) は  $A_{z_1} + A_z + A_{z_3}$  に等しいとみなされる。他の實測値についても同様で、1,500°C では  $B_{z_1} + B_{z_2} = 0.058 \text{ cm}$  であり、1,600°C のそれと大差はない。Mn に関する實驗に於ても補正曲線 (空値) は Si の場合と略一致した。



第 3 圖 擴散實驗に於ける擴散曲線及び補正曲線 (1,600°C, 1.5%Si)

I : 100 min      II : 0 min

III :  $D'''$  を用いた計算曲線, 13 min

IV : 接觸面攪亂に依る Si の移動距離 (補正曲線)

### 3. 炭素飽和熔鐵中の Si 及び Mn の擴散係數 (再計算)

前報の實驗結果に前述 (4) の空値を適用して再計算を行うと第 1, 2 表の如くなる。擴散恒數と

第 1 表 炭素飽和熔鐵中の Si の擴散恒數

試料	溫度 (°C)	擴散時間 (min)	Si (%)	擴散恒數 $D (\times 10^5 \text{ cm}^2/\text{sec})$
1	1,600	100	1.43	2.6
2	1,600	100	1.50	2.6
3	1,600	85	1.58	2.8
4	1,600	61	1.43	2.8
5	1,500	135	1.65	2.5
6	1,500	101	1.71	2.5
7	1,500	100	1.58	2.4
8	1,500	62	4.19	2.2
9	1,470	96	1.59	2.1
10	1,460	97	1.47	2.3
11	1,400	175	1.35	1.9

第 2 表 炭素飽和熔鐵中の Mn の擴散恒數

試料	溫度 (°C)	擴散時間 (min)	Mn (%)	擴散恒數 $D (\times 10^5 \text{ cm}^2/\text{sec})$
1	1,610	100	2.46	3.9
2	1,550	130	2.47	4.1
3	1,500	130	2.26	3.8
4	1,450	100	2.64	3.6
5	1,400	131	2.59	3.7
6	1,400	131	2.56	3.3
7	1,350	195	2.76	3.3
8	1,300	115	2.67	2.8
9	1,300	90	2.76	3.0
10	1,250	190	2.56	2.5
11	1,200	130	2.61	2.0
12	1,500	130	69.1	4.1
13	1,500	130	66.9	4.0

溫度との關係は次の如く表わされる。

## i) Si 1.5% の場合

$$\log D(\text{cm}^2/\text{sec}) = -3.62 - 0.179 \times 10^4/T \dots\dots\dots(6)$$

$$\text{或は } D(\text{cm}^2/\text{sec}) = 2.40 \times 10^{-4} e^{-4.12 \times 10^3/T} \dots\dots\dots(6')$$

拡散の活性化エネルギー  $Q \approx 8,200 \text{ cal/g-atom}$

即ち  $1,400 \sim 1,600^\circ\text{C}$  の温度範囲に於て  $D = 2.0 \sim 2.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$

## ii) Mn 2.5% の場合

$$\log D(\text{cm}^2/\text{sec}) = -3.71 - 0.127 \times 10^4/T \dots\dots\dots(7)$$

$$\text{或は } D(\text{cm}^2/\text{sec}) = 1.93 \times 10^{-4} e^{-2.92 \times 10^3/T} \dots\dots\dots(7')$$

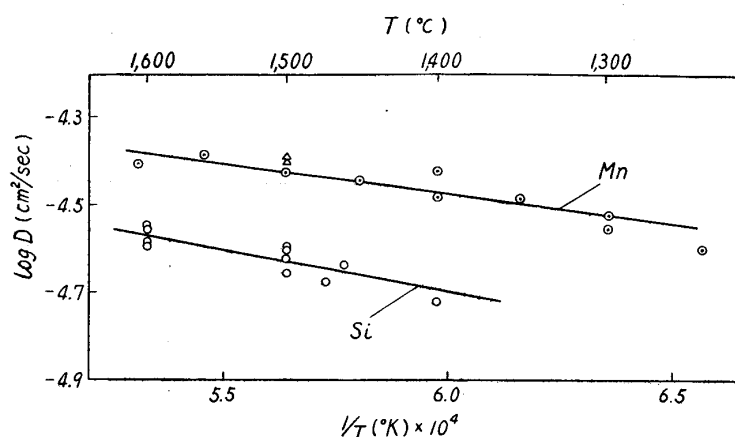
拡散の活性化エネルギー  $Q \approx 5,800 \text{ cal/g-atom}$

即ち  $1,300 \sim 1,600^\circ\text{C}$  の温度範囲に於て  $D = 3.0 \sim 4.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$

第3表 熔鐵中に於ける各種元素の拡散

擴散元素	試片	1,550°C における 擴散 恒數 $D(\times 10^5 \text{ cm}^2/\text{sec})$	擴散の活性化エ ネルギー (Kcal)	研究者
Si	C 飽和鐵	2.5	8	齋藤, 丸谷 (1953) <sup>1)</sup>
C*	C 未飽和鐵	6.0	10	Morgan, Kitchener (1954) <sup>6)</sup>
Co*	純鐵	4.6	11	Morgan, Kitchener (1954) <sup>6)</sup>
Mn	C 飽和鐵	4.0	6	齋藤, 丸谷 (1954) <sup>2)</sup>
S*	C 飽和鐵	3.5	7.5	川合 (1955) <sup>7)</sup>
S	純鐵	11.6	21	前川, 中川 (1955) <sup>8)</sup>
P	純鐵	4.7	8	前川, 中川 (1955) <sup>9)</sup>
S	純鐵	4.5	8.6	川合 (1956) <sup>10)</sup>

\*放射性同位元素



第4圖 Si 及び Mn の擴散恒數と温度との關係

○ 1.5% Si :  $\log D(\text{cm}^2/\text{sec}) = -3.62 - 0.179 \times 10^4/T$

● 2.5% Mn :  $\log D(\text{cm}^2/\text{sec}) = -3.71 - 0.127 \times 10^4/T$

△ 70% Mn

恒數の再計算を行つた。その結果は第1及び第2表に表わされる通りで、Si 及び Mn の擴散恒數は(6)及び(7)式で示される。

(6) 及び (7) の關係を第4圖に示した。但し Mn の場合試料 No.11 は切削困難の爲精度が低く, No.12 及び13は高 Mn の擴散恒數であるから、以上の3點は活性化エネルギー  $Q$  の計算から除外した。

上記の結果を熔鐵中に於ける各種元素の擴散に關する諸家の研究結果と比較すると第3表の通りである。

## 4. 結 言

擴散實驗に於ける空値を検討解析して妥當な補正方法を採用し、前報<sup>1), 2)</sup> の實驗結果について擴散

- 6) Morgan, D.W. and J.A. Kitchener: Trans. Faraday Soc. 50 (1954), 51.
- 7) 川合保治: 日本金屬學會東京大會 (1955) に發表, 同學會誌に投稿中.
- 8) 前川靜彌, 中川義隆: 日本金屬學會東京大會 (1955) に發表.
- 9) 前川靜彌, 中川義隆: 日本金屬學會金澤大會 (1955) に發表.
- 10) 川合保治: 日本金屬學會東京大會 (1956) に發表, 同學會誌に投稿中.